

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-025987

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/42

C08L 63/00

H01L 23/29

H01L 23/31

H01L 33/00

(21)Application number : 05-173870

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 14.07.1993

(72)Inventor : YAMAMOTO SUGURU
TANIGAWA SATOSHI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING OPTICAL SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition, containing an acid anhydride- based curing agent, a curing catalyst and a filler in a modified epoxy resin, having a small internal stress without deteriorating the light transmittance and useful for sealing optical semiconductors.

CONSTITUTION: The resin composition contains (A) a modified epoxy resin obtained by reacting (i) an epoxy resin with (ii) an organopolysiloxane, (B) an acid anhydride-based curing agent, (C) a curing catalyst and (D) a filter having $\leq 5 \times 10^{-3} \times [(m)^2+2]/[(m)^2-1]]^{1/2}/3\mu\text{m}$ particle diameter [(m) is the refractive index ratio of the refractive index of the filler to that of a resin cured body of the components [(A), (B) and (C)]; (m)>1.0005 or (m)<0.9995]. Furthermore, the component (ii) is preferably an organopolysiloxane having a functional group reactive with epoxy group and 500-7000 molecular weight and the component (i) is preferably a bisphenol A type epoxy resin or an alicyclic epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-25987

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| C 0 8 G 59/42 | N H Y | | | |
| C 0 8 L 63/00 | N K B | | | |
| H 0 1 L 23/29 | | 8617-4M | H 0 1 L 23/ 30 | R |
| | | 8617-4M | | F |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-173870

(22) 出願日 平成5年(1993)7月14日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 山本 英

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 谷川 聡

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54) 【発明の名称】 光半導体封止用エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 内部応力が小さく、しかも光透過性に優れた光半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびこれを用いて封止された光半導体装置を提供する。

【構成】 オルガノポリシロキサンを用いた変性エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤、硬化触媒および粒子径が $5 \times 10^{-3} \times [(m^2 + 2) / (m^2 - 1)]^{2/3} \mu m$ 以下の充填剤（ただし、 m は充填剤の屈折率 $[(A) + (B) + (C)]$ の樹脂硬化体の屈折率との屈折率比を表し、 m は1.0005より大きい、あるいは0.9995より小さい値をとる。）を含有することを特徴とする光半導体封止用エポキシ樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

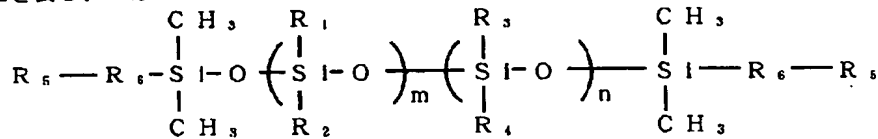
【請求項 1】 下記の (A) ~ (D) 成分を含有する光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(A) エポキシ樹脂とオルガノポリシロキサンとを反応させて得られる変性エポキシ樹脂。

(B) 酸無水物系硬化剤。

(C) 硬化触媒。

(D) 粒子径が $5 \times 10^{-3} \times [(m^2 + 2) / (m^2 - 1)]^{2/3} \mu\text{m}$ 以下の充填剤 (ただし、 m は充填剤の屈折率と [(A) + (B) + (C)] の樹脂硬化体の屈折率との屈折率比を表し、 m は 1.0005 より大きい、



[R_1 、 R_2 は炭素数 2 以下のアルキル基、 R_3 、 R_4 は炭素数 2 以下のアルキル基またはフェニル基、 R_5 はアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基あるいは水酸基であり、 R_6 は炭化水素基である。 m および n は正の整数であり $m + n = 3 \sim 90$ である。]

【請求項 4】 充填剤がシリカ粒子である請求項 1 ~ 4 いづれか記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 5 いづれか記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて光半導体素子を封止したる光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびこれを用いて光半導体素子を封止したる光半導体装置に関するものである。そして本発明により低応力性および透明性を兼ね備えた光半導体封止用エポキシ樹脂組成物硬化体により光半導体素子が包被されてなる光半導体装置が得られる。

【0002】

【従来の技術】 発光ダイオード (LED) 等の光半導体素子の封止用樹脂組成物としては、その硬化体が透明性を有することが要求されており、一般にビスフェノール A 型エポキシ樹脂または脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤を用いて得られるものが汎用されている。

【0003】 しかし、上記エポキシ樹脂組成物を用いた場合、この樹脂組成物の硬化時の硬化収縮により内部応力が発生し、それが原因で発光素子の輝度が低下するという問題が生じる。

【0004】 このような問題点を解決するため、①エポキシ樹脂をシリコン変性し、弾性率を下げて内部応力の低減をはかる。②シリカ微粉末を添加し、封止樹脂組成物の線膨張係数を小さくする方法が提案されている。

【0005】 しかしながら、上記①のシリコン変性では、弾性率は低下できても線膨張係数は逆に増加し、総

あるいは 0.9995 より小さい値をとる。)

【請求項 2】 オルガノポリシロキサンがエポキシ基と反応性の官能基を有する分子量 500 ~ 7000 のオルガノポリシロキサンであり、エポキシ樹脂がビスフェノール A 型エポキシ樹脂もしくは脂環式エポキシ樹脂である請求項 1 記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 オルガノポリシロキサンが下記の一般式【化 1】で表される請求項 1 記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【化 1】

合的に大きい効果が得られ難いという欠点があった。また、②のシリカ微粉末の添加は、光透過率の低下を招き、内部応力の低下を実現できても、得られる封止樹脂組成物硬化体の光透過率が著しく低下するという光半導体封止用樹脂組成物としては致命的な欠点を有している。

【0006】 この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、内部応力が小さく、しかも光透過性に優れた光半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびこれを用いて封止された光半導体装置の提供をその目的とする。

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物は下記の (A) ~ (D) 成分を含有することを特徴とする構成をとる。

(A) エポキシ樹脂とオルガノポリシロキサンとを反応させて得られる変性エポキシ樹脂。

(B) 酸無水物系硬化剤。

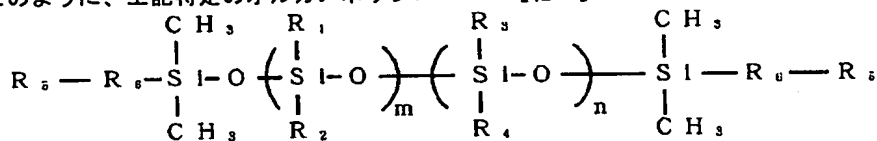
(C) 硬化触媒。

(D) 粒子径が $5 \times 10^{-3} \times [(m^2 + 2) / (m^2 - 1)]^{2/3} \mu\text{m}$ 以下の充填剤 (ただし、 m は充填剤の屈折率と [(A) + (B) + (C)] の樹脂硬化体の屈折率との屈折率比を表し、 m は 1.0005 より大きい、あるいは 0.9995 より小さい値をとる。)

【0007】 すなわち本発明者らは、エポキシ樹脂とオルガノポリシロキサンとを反応させて得られた変性エポキシ樹脂と粒子径が $5 \times 10^{-3} \times [(m^2 + 2) / (m^2 - 1)]^{2/3} \mu\text{m}$ 以下の充填剤 (ただし、 m は充填剤の屈折率と [(A) + (B) + (C)] の樹脂硬化体の屈折率との屈折率比を表し、 m は 1.0005 より大きい、あるいは 0.9995 より小さい値をとる。) を用

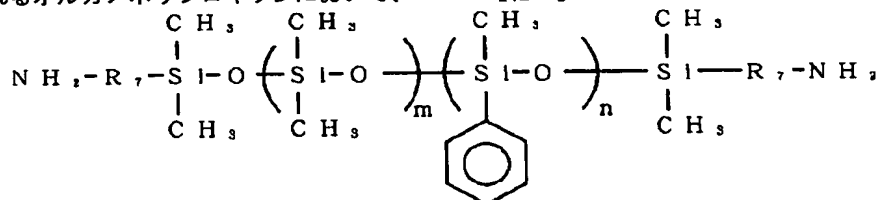
いることが、内部応力が小さく、および光透過性の双方に優れた光半導体封止用エポキシ樹脂組成物が得られることを見出した。

【0008】上記(A)成分の変性エポキシ樹脂としては、一般的に分子量500~7000の1分子中に少なくとも1個のアミノ基を有するオルガノポリシロキサンによって変性された変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂および変性脂環式エポキシ樹脂の片方もしくは双方が用いられる。このように、上記特定のオルガノポリシロ



〔R₁、R₂は炭素数2以下のアルキル基、R₃、R₄は炭素数2以下のアルキル基またはフェニル基、R₅はアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基あるいは水酸基であり、R₆は炭化水素基である。mおよびnは正の整数でありm+n=3~90である。〕

【0010】そして、上記〔化2〕中、m+n=3~40のものを用いるのが特に好ましい。また、上記一般式〔化2〕で表されるオルガノポリシロキサンにおいて、



【0011】上記〔化1〕、〔化2〕および〔化3〕において、繰り返し単位数がmの部分とnの部分とは交互に結合している場合もあり、ランダムに結合している場合もある。またブロック的に結合している場合もある。また、〔化3〕中のR₇としては、一般的に-CH₂CH₂CH₂CH₂-が挙げられる。

【0012】このようなオルガノポリシロキサンは、エポキシ樹脂中のエポキシ基との反応性の良好なアミノ基を1分子中に少なくとも1個有する必要がある、しかも分子量が500~7000であることが好ましい。特に好ましいのは500~3000である。

【0013】すなわち、オルガノポリシロキサンの分子量が7000を超えると、変性時に相分離を生じ易く、この相分離したものが残存して樹脂組成物中の配合物が不均一となりシリコン化合物が均一分散しなくなる。その結果、内部応力の低減効果が得られにくくなる。また、分子量が大きすぎるとシリコン化合物の粒子自体が大きくなりすぎ光が粒子に当たり光透過率が低下してしまう。

【0014】逆に、分子量が500未満だと、エポキシ樹脂中にシリコン化合物が溶解してしまい、海一島構造を形成しがたくなるため、やはり内部応力の低減効果が得られにくくなるからである。さらに、上記〔化2〕

キサンを用いると、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対する反応性が高いため、副反応が生じず変性反応が良好に進行し効果的である。

【0009】上記特定のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンおよびジフェニルポリシロキサン等が挙げられ、特に下記の一般式〔化2〕で表されるものを用いるのが好適である。

〔化2〕

なかでも下記の一般式〔化3〕で表されるものを用いるのが好適である。

〔化3〕

において、R₃およびR₄がともにフェニル基のオルガノポリシロキサンを用いると、得られるエポキシ樹脂組成物硬化体はより透明性に優れたものとなり一層効果的である。

【0015】また、場合により、これら変性エポキシ樹脂と通常用いられる他のエポキシ樹脂を併用することもできる。上記他のエポキシ樹脂を用いる場合、その使用割合は、オルガノポリシロキサンを除く全エポキシ樹脂中50重量%（以下「%」と略す）以内に設定するのが好ましい。ここで、他のエポキシ樹脂の使用割合とは（他のエポキシ樹脂の重量）／〔（変性エポキシ樹脂のエポキシ樹脂だけの重量）+（他のエポキシ樹脂の重量）〕×100で表される。そして、この発明に用いられるエポキシ樹脂（ただし、変性エポキシ樹脂を除く。）としては、一般にエポキシ当量100~1000、軟化点120℃以下のものを用いるのが好ましい。

【0016】なお、上記オルガノポリシロキサンで上記エポキシ樹脂を変性する場合、オルガノポリシロキサンの使用量は、エポキシ樹脂100重量部（以下「部」と略す）に対して5~40部の範囲に設定することが好ましい。すなわち、オルガノポリシロキサンが5部未満では充分な低応力効果が得られ難く、逆に40部を超えるとオルガノポリシロキサンのドメインが大きくなり封止

樹脂が不透明になる傾向があるからである。

【0017】上記(B)成分の酸無水物系硬化剤としては、分子量140~200程度のもを用いるのが好ましく、例えばヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルテトラヒドロ無水フタル酸等の無色ないし淡黄色の酸無水物が挙げられる。酸無水物系硬化剤の配合量は、変性エポキシ樹脂100部に対して50~200部の範囲に設定することが好適である。

$$I \propto \{ (m^2 - 1) / (m^2 + 2) \}^2 D^3 / \lambda^4$$

m : 充填剤の屈折率 / 樹脂硬化体の屈折率。

D : 充填剤の粒子径。

λ : 光の波長。

【0020】光の波長 λ は550nmを中心波長とした可視光400~700nmに限定されているので、

$\{ (m^2 - 1) / (m^2 + 2) \}^2 D^3$ を一定値以下に抑えることで光散乱を小さくすることが可能になり、目的の特に透明性の低下しないエポキシ樹脂組成物硬化体を得ることができる。

【0021】実験結果に基づき、 $\{ (m^2 - 1) / (m^2 + 2) \}^2 D^3$ の値を 1.2×10^{-7} 以下にすること

$$D < 5 \times 10^{-3} \times \{ (m^2 + 2) / (m^2 - 1) \}^{2/3}$$

Dの単位は μm である。

【0023】従って、上式【数2】から、どのような種類の樹脂あるいは充填剤を用いても、充填剤の粒子径あるいはその屈折率と樹脂硬化体の屈折率が、 $D < 5 \times 10^{-3} \times \{ (m^2 + 2) / (m^2 - 1) \}^{2/3} \mu m$ を満足させることによって、光散乱が抑えられ、透明性を確保することが可能である。

【0024】(D)成分として用いる充填剤としては、超微粒子すなわち粒子径 $1 \mu m$ 以下の領域に入る程度となる。本発明における充填剤と樹脂部の屈折率比を本発明の制限内で適宜選ぶことによって透明性を確保した樹脂硬化体を得ることができる。しかし、粒子径が $1 \mu m$ 以上になると、屈折率の制限範囲が極めて狭く厳しくなり、すなわち樹脂硬化体の屈折率と充填剤の屈折率を非常に近づけなければならない。また、充填剤の屈折率の温度変化による影響も無視できなくなり、樹脂硬化体の透明性を維持することが難しくなる。本発明においては、屈折率はアツベ屈折率計を用いて25℃で測定した。

【0025】また充填剤の使用量は、エポキシ樹脂組成物全体に対して10~80重量%が好ましく、さらに好

【0018】上記(C)成分の硬化触媒としては、第三級アミン、イミダゾール化合物および有機金属錯塩等があげられ、単独でもしくは併せて用いられる。

【0019】上記(D)成分である充填剤については、微粒子充填系の光散乱に基づく透明性低下について検討し、次の結果を得た。微粒子充填樹脂の光散乱強度Iは次式【数1】で与えられる。

【数1】

により透明性を得る条件を得た。ここで、Dの単位は μm である。このときの樹脂硬化体の透明性は、着色透明の場合も含み、分光光度系で測定し、硬化体厚さ4mmで600nmの波長の光透過率が60%以上、好ましくは80%以上をいう。

【0022】透明性を得る条件を粒子径Dについて書き直すと次式【数2】となる。

【数2】

ましくは25~70重量%である。

【0026】また充填剤としての超微粒子は、凝集し二次粒子を形成しやすいので、それを防ぐため、適切な分散剤として有機溶媒を用いることが好ましい。

【0027】例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、キシレン、トルエン、ヘキサン、エチレングリコール、メチルエーテル、メチルエチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジオキサンおよびメチルイソブチルケトン等が挙げられる。これらは、単独でもしくは併せて用いられる。

【0028】充填剤の材質としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウム等が用いられる。

【0029】なお、この発明における樹脂組成物には、上記(A)、(B)、(C)および(D)成分の他に必要に応じて、変性剤、変色防止剤、老化防止剤、離型剤、希釈剤等の従来公知の添加剤を適宜配合することができ、この樹脂組成物は、通常、液状、粉末状もしくは

この粉末を打錠したタブレット状になっている。

【0030】上記エポキシ樹脂組成物は、例えば、次のように製造することができる。すなわち、上記各成分の原料を適宜配合し、予備混合した後、混練機にて加熱下のもとに混練して熔融混合する。そして、これを室温に冷却した後、公知の手段によって、粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程により製造することができる。ただし、シリカ粒子が超微粒子の場合、特願平 4-116822 のようにあらかじめ有機溶媒にシリカ超微粒子を分散させ、ついでこのシリカ超微粒子の分散液と樹脂成分を混合させ、その後、脱溶媒するとよい。

【0031】このような、エポキシ樹脂組成物を用いての、光半導体素子の封止は、特に限定するものでなく、通常のトランスファー成形、注型などの公知のモールド方法により行うことができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。

実施例 1、2 および比較例 1、2

実施例 1 有機溶媒（キシレン）中にビスフェノール A 型エポキシ樹脂（EP827、油化シェルエポキシ社製）100部と分子量1680のアミノ基を2つ持つポリジメチルシロキサン20部とを配合し、150℃で熱処理した後、上記有機溶媒を揮散除去することにより、変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を作製した。一方粒子径が0.015μmであるシリカ超微粒子をアルコールに分散させた後、このシリカ超微粒子の固形分240部、上記変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂120部、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部を配合、混合することにより目的とする光半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。この時充填剤と樹脂硬化体の屈折率比m

は25℃において0.985であった。

【0033】実施例 2 実施例 1において分子量1680のポリジメチルシロキサンの代わりに分子量3000のアミノ基を2つ持つポリメチルフェニルシロキサンを用い、シリカ粒子の代わりに粒子径0.008μmの酸化チタンを180部添加した系にて、光半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。この時充填剤と樹脂硬化体の屈折率比mは25℃において1.429であった。

【0034】比較例 1 実施例 1において、粒子径0.15μmのシリカ粒子を用いた以外は同様にして光半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。この樹脂組成物は、光透過率が10%以下となり不透明樹脂硬化体となった。この時充填剤と樹脂硬化体の屈折率比mは25℃において0.985であった。

【0035】比較例 2 実施例 1において、シリカ粒子を添加しなかった以外は同様にして光半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。この硬化体の光透過率は87%であった。

【0036】次に、実施例 1、2 および比較例 2 で得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、硬化温度150℃でLEDを樹脂封止して光半導体装置を作製し、この光半導体装置の高温での通電輝度劣化を測定した。その結果を下記の〔表1〕に示す。なお、通電輝度劣化の測定は、次のようにして行った。すなわち、光半導体装置（LEDデバイス）に定電流を流し、輝度として電流印加後5秒後の受光素子の出力電流値を求め劣化率を測定した。測定条件は、評価素子0.5×0.5mmのGaAs、パッケージとしては、直径5mmのパイロットランプを用い、80℃雰囲気下において、20mA通電の1000時間後の輝度劣化率である。

【表1】

| | 光透過率（％） | 輝度劣化率（％） |
|-------|---------|----------|
| 実施例 1 | 84 | 6 |
| 実施例 2 | 83 | 6 |
| 比較例 2 | 87 | 60 |

以上の結果から実施例 1 および 2 では、透明性も高く、封止した発光素子の輝度劣化も大幅に抑制されていることがわかる。また、比較例 1 では、透明性が極めて低いため光半導体封止樹脂としては使用できない。

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明の光半導体封止用

エポキシ樹脂組成物は、オルガノポリシロキサンによりエポキシ樹脂が変性されていること、および粒子径が $5 \times 10^{-3} \times \left[\frac{(m^2 + 2)}{(m^2 - 1)} \right]^{2/3} \mu\text{m}$ 以下の超微粒子を含んでいるため、内部応力が小さく、また光透過率を低下させることなく、封止した光半導体装置の輝度劣化を大きく抑制することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H O 1 L 23/31

33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N 7376-4M